

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-316121

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 6 3
C 2 3 F 1/00	1 0 2		C 2 3 F 1/00	1 0 2
G 0 3 F 7/11	5 0 3		G 0 3 F 7/11	5 0 3
			H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-118278

(22) 出願日 平成7年(1995)5月17日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 中野 律子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 実

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

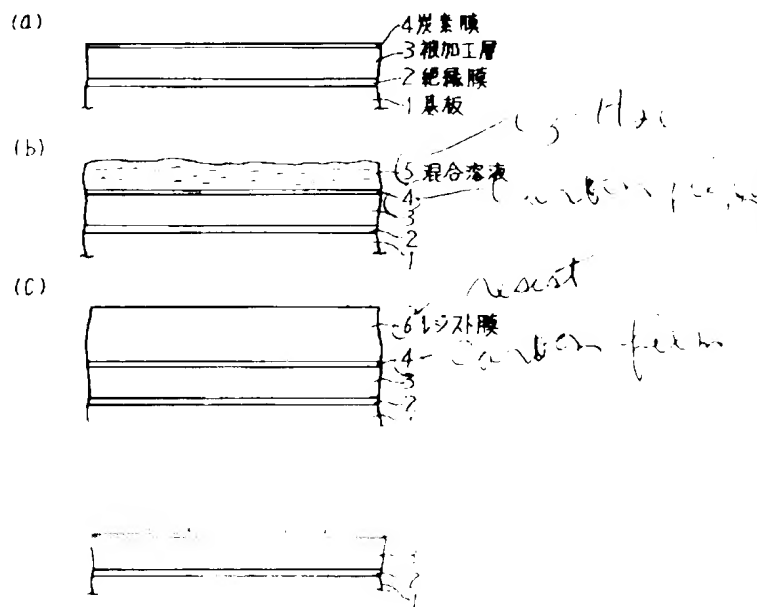
(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】 炭素膜上にレジストパターンを精密に現像して形成するため、炭素膜表面の濡れ性を向上する。

【構成】 反射防止膜となる炭素膜4上に堆積されたレジスト膜6を露光し現像してレジストパターン6aを形成するレジストパターン形成方法において、炭素膜4の表面を酸化処理して炭素膜4表面を親水性にする。酸化処理は、強酸性溶液、オゾン、オゾン水溶液又は酸素プラズマに暴露して行う。

本発明の実施例断面工程図



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素膜上に堆積されたレジスト膜を露光し現像してレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法において、該炭素膜の表面を酸化処理して該炭素膜表面を親水性にする工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1記載のレジストパターン形成方法において、該炭素膜は、非晶質炭素膜であることを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1又は請求項2記載のレジストパターン形成方法において、該炭素膜表面を、強酸性溶液、オゾン、オゾン水溶液又は酸素プラズマに暴露して該酸化処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素膜上に形成されるレジストパターンの形成方法に関し、とくに精密なレジストパターンを現像する方法に関する。

【0002】電子機器、例えば半導体集積回路又はプリント基板のパターン形成では、被加工層上に形成されたレジストパターンをマスクとして被加工層をエッチングしパターンニングする工程が多用されている。

【0003】かかるレジストパターンは、露光時における被加工層表面の反射を防止するため、被加工層表面に反射防止膜として炭素膜を形成し、その上に堆積されたレジスト膜を露光し、現像することで形成される。

【0004】しかし、炭素膜は疎水性が強いのでレジスト現像液との濡れ性が悪く、精密なレジストパターンの形成が難しい。このため、炭素膜上のレジスト膜を精密に現像できるレジストパターン形成方法が必要とされている。

## 【0005】

【従来の技術】従来、被加工層をエッチングするためのマスクとなるレジストパターンは、窒化チタン又はポリシリコンを反射防止膜として使用して形成されていた。

【0006】図1は従来例断面工程図であり、基板1上に堆積された被加工層のパターンニング工程を表している。図2(a)を参照して、先ず、シリコン基板1上に絶縁膜2、金属配線材料となる被加工層3を順次堆積する。次いで、被加工層3上に窒化チタン又はポリシリコンからなる反射防止膜7を堆積し、その反射防止膜7上にレジスト膜6を堆積する。次いで、図2(b)を参照して、レジスト膜6を露光し、アルカリ水溶液の現像液中

2

堆積したレジスト膜6を、図2(b)を参照して、十分精密に現像することができる。ところがシリコン又は窒化チタンは、短波長域の光に対して良好な反射防止膜として機能しない。このため、シリコン又は窒化チタンからなる反射防止膜に代えて、炭素膜からなる反射防止膜を用いる方法が考案された。

【0008】しかし、炭素膜を反射防止膜として利用する場合、炭素膜が有する強い疎水性に起因してレジスト膜の現像が精密になされないという問題が生じた。図3は従来例断面図であり、炭素膜上に形成されたレジストパターンの断面形状を表している。図3を参照して、炭素膜1上に堆積したレジスト膜を露光し現像すると、炭素膜1表面で現像液が弾かれるため、現像されたレジストパターン6aの底、即ちレジストパターン6aの側壁面が炭素膜1表面と接する角にレジスト膜が現像残渣として残り、レジストパターン6aは底が裾を引く形状に現像される。

【0009】このように裾を引くレジストパターンは、その寸法測定、例えばパターン幅の測定が非常に不正確になる。このため、炭素膜上に形成されたレジストパターンをエッチングマスクとして用いては、精密なエッチング加工をすることができず、加工寸法のばらつきが大きくなる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】炭素膜上に直接にレジスト膜を堆積し、このレジスト膜を露光し現像する従来のレジストパターン形成方法では、炭素膜の強い疎水性に起因して精密なレジストパターンを形成することができないという問題がある。

【0011】本発明は、炭素膜の表面を親水性にすることにより、炭素膜表面の現像液との親和性を強め、裾を引かない精密なレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の実施例断面工程図であり、レジストパターンの形成過程を表している。

【0013】上記課題を解決するための本発明の第一の構成は、図1を参照して、炭素膜4上に堆積されたレジスト膜6を露光し現像してレジストパターン6aを形成するレジストパターン形成方法において、該炭素膜4の表面を酸化処理して該炭素膜4表面を親水性にする工程を含むことを特徴として構成し、及び、第二の構成は、第一の構成のレジストパターン形成方法において、該炭素膜4上に非晶質炭素膜をマスク材料層として構成

【0007】このように、反射防止膜7としてシリコン

又は窒化チタンを用いる場合は、反射防止膜7の表面に

強酸性溶液、オゾン、オゾン水溶液又は酸素プラズマに暴露して該酸化処理を行うことを特徴として構成する

## 【0014】

【作用】本発明の構成では、図1を参照して、炭素膜4上にレジスト膜6を堆積するに先立ち、炭素膜4の表面を酸化する表面処理を行う。この酸化処理により炭素表面は、強い疎水性を有する表面から親水性の表面状態に変化する。このように、炭素膜4の表面が親水性となるから水溶液である現像液の濡れ性がよく、炭素膜表面の濡れ性が悪い場合のように炭素膜4表面近傍のレジスト膜の溶解が遅れるということがない。このため、炭素膜4上に堆積されたレジスト膜6の現像の際に、炭素膜4表面付近にレジストが現像の残渣として残りレジストパターン6aの底が裾を引くという事態が生じない。従って、裾を引かない精密なレジストパターンを形成することができる。

【0015】かかる炭素膜表面の酸化処理は、炭素膜を強酸性溶液又はオゾン水溶液中に浸漬することにより、又はオゾンを含む雰囲気若しくは酸素プラズマの雰囲気暴露することによりなすことができる。さらに、一般に酸化を進行させる処理により酸化処理をなすことができる。なお、酸素プラズマに暴露するとは、プラズマ内に炭素膜を晒す他、プラズマから流出するガス流内に炭素膜を晒すことをも意味する。

【0016】炭素膜表面の酸化処理によって表面の親水性が増加する理由について、本発明の発明者は次のように推定している。一般に炭素膜の表面は疎水性である。かかる炭素膜表面を酸化することにより、炭素間の二重結合が酸化され、表面に例えば水酸基を付加した構造が形成される。その結果、炭素膜表面が親水性に変化したと推定している。従って、本発明は、疎水性を有する炭素膜の全てに適用することができる。例えばCVD法（化学気相堆積法）又はPVD法（プラズマ気相堆積法）により堆積されたアモルファス炭素膜（非晶質炭素膜）、結晶性の炭素膜又は不定型の炭素膜に適用することができる。

## 【0017】

【実施例】本発明の詳細を実施例を参照して説明する。本発明の第一実施例は、炭素膜表面の酸化処理を強酸性溶液に暴露して行うもので、半導体集積回路の配線パターンの形成に適用した例である。

【0018】先ず、図1(a)を参照して、図外の表面領域に半導体素子が形成されたシリコン基板1上に、SiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜2を堆積した。次いで、配線金属材料からなる被加工層3をスパッタにより堆積した。次いで、反射防止膜として厚さ40nmのアモルファス炭素

乾燥した。

【0020】この酸化処理前はアモルファス炭素膜4表面の現像液の接触角は60°であったが、酸化処理後の接触角は3°以下に低下し、アモルファス炭素膜4の表面が親水性に変化したことが確認された。なお、接触角は接触角測定器を用いて測定した。その測定精度は低角度において略±2°である。

【0021】次いで、図1(c)を参照して、アモルファス炭素膜4上にレジストを塗布しレジスト膜6を形成した。次いで、レジスト膜6を水銀ランプのi線を用いて露光した。この露光の際、アモルファス炭素膜4は反射防止膜として作用する。

【0022】次いで、図1(d)を参照して、露光されたレジスト膜6を現像して、レジストパターン6aを形成した。現像液は通常のレジスト現像液であって、アルカリ性水溶液である。現像の結果、レジストパターン6a側壁面は、アモルファス炭素膜4表面は略垂直に交わるように形成されており、その交叉する隅の部分にレジストが残留することで生ずる裾を引くレジストパターンの発生は大幅に抑制された。その後、レジストパターン6aの幅を測定した。

【0023】次いで、レジストパターン6aをエッチングマスクとする反応性イオンエッチングにより、アモルファス炭素膜4及び被加工層3をエッチングして被加工層3を配線パターンに加工した。エッチング条件は、先に測定したレジストパターン6aの幅から見積もられる必要なエッチングシフト量を考慮して定めた。かかる工程で形成された配線パターンは、設計値の幅に精密に形成され、また配線パターン幅のばらつきが非常に小さい。

【0024】なお、シリコン結晶表面を処理して親水性とし、その上にレジストパターンを現像により形成する場合、レジストパターンが剥離するという問題が生ずる。しかし、上述した本件発明の実施例の炭素膜の場合は、表面を親水性としてもレジストパターンが剥離することはない。この相違は、表面モロロジーの相違による結果と本発明の発明者は推定している。

【0025】上述の本発明の第一実施例において、アモルファス炭素膜表面の酸化処理に用いられた硫酸と過酸化水素の混合溶液に代えて、80℃に熱した濃硝酸溶液を用いることができる。この方法で5分間の酸化処理がされた炭素膜表面の親水性は、第一実施例と同等であった。

【0026】本発明の第二実施例は、上述の本発明の第一実施例と同様に、炭素膜表面を酸化処理する。

【0027】本発明の第二実施例は、炭素膜表面を酸化処理する。酸化処理は、(1)を窒素で希釈したガスを1リットル/分流すことにより、窒素1m<sup>3</sup>中に120gの(1)を

【0028】本発明の第二実施例は、炭素膜表面を酸化処理する。酸化処理は、(1)を窒素で希釈したガスを1リットル/分流すことにより、窒素1m<sup>3</sup>中に120gの(1)を

5

含むように制御された雰囲気中で、基板温度を150℃に5分間保持することによってなされた。

【0027】第三実施例は、第一実施例における酸化処理を酸素中で紫外線照射することにより行う方法に関する。本実施例では、アモルファス炭素膜が堆積された基板を減圧酸素雰囲気中に置き、基板温度150℃で3分間、200Wの低圧水銀ランプを光源とする紫外線を照射することで、アモルファス炭素膜の表面を酸化処理した。なお、酸素流量は0.5リットル/分とした。

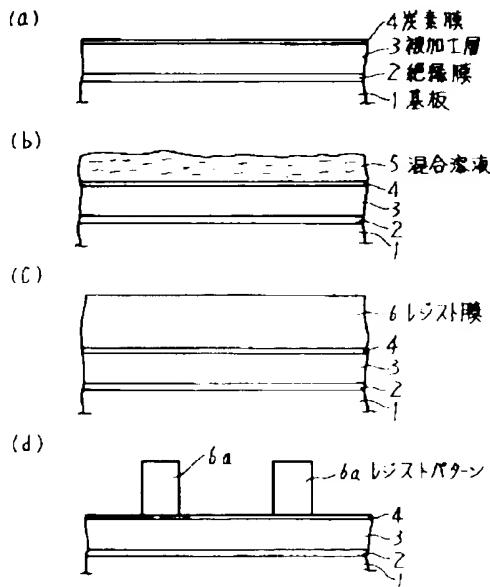
【0028】第四実施例では、第一実施例における酸化処理をオゾン水を用いてする方法に関する。本実施例では、上面にアモルファス炭素膜が堆積された基板を回転台上に載せて回転し、80℃のオゾン水を上方から供給して酸化した後、スピン乾燥した。オゾン水は、純水中にオゾンを溶かすことで製造される。

【0029】上記第二～第四の実施例によるアモルファス炭素膜の表面酸化処理の結果、いずれの実施例においてもアモルファス炭素膜表面の現像液の接触角は第一実施例と同様に3°以下であり、レジストパターンの形状も同様であった。

【0030】

【図1】

本発明の実施例断面工程図



6

【発明の効果】本発明によれば、炭素膜表面が親水性になるから、炭素膜上のレジスト膜を精密に現像してレジストパターンを形成することができるので、このレジストパターンをエッチングマスクとして用いて精密なエッチングパターンを形成することができるから、電子装置の性能向上に寄与するところが多い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例断面工程図

【図2】 従来例断面工程図

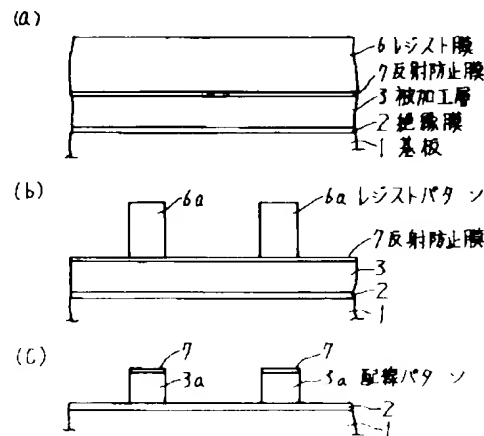
【図3】 従来例断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 絶縁膜
- 3 被加工層
- 4 炭素膜
- 5 混合溶液
- 6 レジスト膜
- 6a レジストパターン
- 7 反射防止膜
- 3a 配線パターン

【図2】

従来例断面工程図



【図3】

従来例断面図

6a 6a